

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000345164
PUBLICATION DATE : 12-12-00

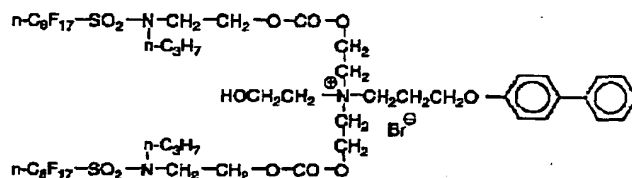
APPLICATION DATE : 24-03-00
APPLICATION NUMBER : 2000084445

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : ICHIHASHI MITSUYOSHI;

INT.CL. : C09K 19/56 G02F 1/13 G02F 1/1337

TITLE : LIQUID CRYSTAL ORIENTATION
PROMOTING AGENT, LIQUID
CRYSTAL COMPOSITION AND
OPTICALLY ANISOTROPIC ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid crystal orientation promoting agent that can control the molecular orientation of a liquid crystal molecule on an air interface side, permits uniform orientation of the liquid crystal molecule, and is useful in an optically anisotropic element, and the like.

SOLUTION: This liquid crystal orientation promoting agent is represented by the formula: (H6-)mL(-Bu)n [H6 is a hydrophobic group selected from a 1-40C fluorine-substituted alkyl, a 6-40C fluorine-substituted aryl, a 6-60C alkyl and a 1-60C alkyl-substituted oligosiloxanoxy; Bu is a group that includes two or more cyclic structures and has an excluded volume effect; L is a linking group of a (m+n) valence; (m) and (n) are each 1-12]. In a preferred embodiment, a liquid crystal composition is prepared by using a liquid crystal molecule such as a discotheque liquid crystal molecule and a liquid crystal orientation promoting agent whose amount is 0.01-20 mass % of the amount of liquid crystal molecules. An optically anisotropic element is prepared preferably by using a liquid crystal orientation promoting agent in an amount of 0.005-0.5 g/m² in the liquid crystal layer formed from liquid crystal molecules.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345164

(P2000-345164A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 19/56		C 0 9 K 19/56	2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/13	5 0 0	G 0 2 F 1/13	4 H 0 2 7
1/1337		1/1337	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-84445(P2000-84445)
 (22) 出願日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-91291
 (32) 優先日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (72) 発明者 河田 憲
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フイルム株式会社内
 (72) 発明者 横山 茂樹
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フイルム株式会社内
 (74) 代理人 100074675
 弁理士 柳川 泰男

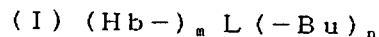
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向促進剤、液晶組成物および光学異方性素子

(57) 【要約】

【課題】 配向膜が設けられていない側でも、液晶性分子を均一に配向させる。

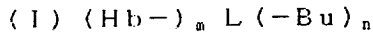
【解決手段】 下記式 (I) で表される化合物を液晶配向促進剤として用いる。



式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Buは、少なくとも二つの環状構造を含む排除体積効果を有する基であり；Lは、(m+n) 価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(Ⅰ)で表される化合物からなる液晶配向促進剤：



〔式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Buは、少なくとも二つの環状構造を含む排除体積効果を有する基であり；Lは、(m+n)価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である〕

【請求項2】 式(Ⅰ)において、Hbが、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基または炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基である請求項1に記載の液晶配向促進剤。

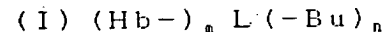
【請求項3】 式(Ⅰ)において、mおよびnが、それぞれ1であり、Lが、-アルキレン基-、-O-、-COO-、-NH-、-SO-、-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rが水素原子またはアルキル基である請求項1に記載の液晶配向促進剤。

【請求項4】 式(Ⅰ)において、mおよびnが、それぞれ独立に、2乃至12の整数であり、Lが、環状構造を含む連結基である請求項1に記載の液晶配向促進剤。

【請求項5】 式(Ⅰ)において、Buの排除体積効果を有する基が、三環式または四環式縮合環を含む請求項1に記載の液晶配向促進剤。

【請求項6】 式(Ⅰ)において、Buの排除体積効果を有する基が、少なくとも二つの環を、単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合により結合した構造を含む請求項1に記載の液晶配向促進剤。

【請求項7】 液晶性分子および下記式(Ⅰ)で表される液晶配向促進剤を含み、液晶配向促進剤の量が液晶性分子の量の0.01乃至20質量%の量であることを特徴とする液晶組成物：



〔式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Buは、少なくとも二つの環状構造を含む排除体積効果を有する基であり；Lは、(m+n)価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である〕。

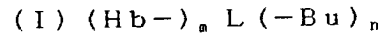
【請求項8】 液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である請求項7記載の液晶組成物。

【請求項9】 液晶性分子が、棒状液晶性分子である請

求項7記載の液晶組成物。

【請求項10】 液晶性分子が、重合性基を有する請求項7記載の液晶組成物。

【請求項11】 液晶性分子から形成された液晶層と、液晶層の一方の側のみに配置された配向膜とを有する光学異方性素子であって、液晶層が、さらに下記式(Ⅰ)で表される液晶配向促進剤を0.005乃至0.5 g/m²の範囲の量で含むことを特徴とする光学異方性素子：



〔式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Buは、少なくとも二つの環状構造を含む排除体積効果を有する基であり；Lは、(m+n)価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である〕。

【請求項12】 液晶性分子が50乃至90度の範囲の平均傾斜角で配向している請求項11記載の光学異方性素子。

【請求項13】 液晶性分子が0乃至50度の範囲の平均傾斜角で配向している請求項11記載の光学異方性素子。

【請求項14】 液晶性分子が、配向している状態のまま重合している請求項11記載の光学異方性素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶配向促進剤、液晶組成物および光学異方性素子に関する。

【0002】

【従来の技術】透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。反射型液晶表示装置は、反射板、液晶セル、そして一枚の偏光板が、この順序で積層されている。液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。棒状液晶性分子は、二枚の基板に、それぞれ設けられている配向膜によって配向させる。二枚の配向膜の間に棒状液晶性分子が注入された状態であるため、棒状液晶性分子の配向状態は二枚の配向膜によって比較的容易に制御することができる。

【0003】液晶表示装置の視野角拡大、あるいは着色の解消を目的として、液晶セルと偏光板との間に、光学補償シート(位相差板)を配置する場合が多い。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されている。最近では、延伸複屈折フィルムに代えて、透明支持体上に液晶性分子から形成した光学的異方性層を有する光学異方性素子を光学補償シートとして使用す

ることも提案されている。光学的異方性層は、液晶性分子を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。液晶性分子の配向状態は、透明支持体と光学的異方性層との間に設けられる一枚の配向膜によって配向させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一枚の配向膜では、液晶性分子を配向膜界面から空気界面まで均一に配向（モノドメイン配向）させることが難しい。液晶性分子が均一に配向していないと、ディスクリネーションによる光散乱が生じる。本発明の目的は、液晶性分子の配向制御に有効な液晶配向促進剤を提供することである。また、本発明の目的は、液晶性分子が容易に均一に配向する液晶組成物を提供することでもある。さらに、本発明の目的は、配向膜が設けられていない側でも、液晶性分子が均一に配向している光学異方性素子を提供することでもある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記（１）～（６）の液晶配向促進剤、下記（７）～（１０）の液晶組成物および下記（１１）～（１４）の光学異方性素子により達成された。

（１）下記式（Ｉ）で表される化合物からなる液晶配向促進剤：



【式中、Hbは、炭素原子数が１乃至４０のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が６乃至４０のフッ素置換アリール基、炭素原子数が６乃至６０のアルキル基および炭素原子数が１乃至６０のアルキル置換オリゴシロキサンキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Buは、少なくとも二つの環状構造を含む排除体積効果を有する基であり；Lは、 $(m+n)$ 価の連結基であり；そして、 m および n は、それぞれ独立に、１乃至１２の整数である】。

【0006】（２）式（Ｉ）において、Hbが、炭素原子数が１乃至４０のフッ素置換アルキル基または炭素原子数が６乃至４０のフッ素置換アリール基である（１）に記載の液晶配向促進剤。

（３）式（Ｉ）において、 m および n が、それぞれ１であり、Lが、 $-アルキレン基-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rが水素原子またはアルキル基である（１）に記載の液晶配向促進剤。

（４）式（Ｉ）において、 m および n が、それぞれ独立に、２乃至１２の整数であり、Lが、環状構造を含む連結基である（１）に記載の液晶配向促進剤。

（５）式（Ｉ）において、Buの排除体積効果を有する基が、三環式または四環式縮合環を含む（１）に記載の液晶配向促進剤。

（６）式（Ｉ）において、Buの排除体積効果を有する

基が、少なくとも二つの環を、単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合により結合した構造を含む請求項１に記載の液晶配向促進剤。

【0007】（７）液晶性分子および上記式（Ｉ）で表される液晶配向促進剤を含み、液晶配向促進剤の量が液晶性分子の量の０．０１乃至２０質量％の量であることを特徴とする液晶組成物。

（８）液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である（７）記載の液晶組成物。

（９）液晶性分子が、棒状液晶性分子である（７）記載の液晶組成物。

（１０）液晶性分子が、重合性基を有する（７）記載の液晶組成物。

【0008】（１１）液晶性分子から形成された液晶層と、液晶層の一方の側のみに配置された配向膜とを有する光学異方性素子であって、液晶層が、さらに上記式（Ｉ）で表される液晶配向促進剤を０．００５乃至０．５ g/m^2 の範囲の量で含むことを特徴とする光学異方性素子。

（１２）液晶性分子が５０乃至９０度の範囲の平均傾斜角で配向している（１１）記載の光学異方性素子。

（１３）液晶性分子が０乃至５０度の範囲の平均傾斜角で配向している（１１）記載の光学異方性素子。

（１４）液晶性分子が、配向している状態のまま重合している（１４）記載の光学異方性素子。

【0009】本明細書において、液晶性分子の平均傾斜角は、ディスコティック液晶性分子の場合、ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体の面（あるいは配向膜の面）との平均角度を意味する。また、棒状液晶性分子の場合、棒状液晶性分子の長軸方向と支持体の面（あるいは配向膜の面）との平均角度を意味する。本明細書では、液晶性分子が５０乃至９０度の範囲の平均傾斜角で配向している状態を、液晶性分子が実質的に垂直に配向していると称する。また、液晶性分子が０乃至５０度の範囲の平均傾斜角で配向している状態を、液晶性分子が水平に配向していると称する。すなわち、本明細書における垂直配向とは、ディスコティック液晶性分子ではホモジニアス配向を意味し、棒状液晶性分子ではホメオトロピック配向を意味する。そして、本明細書における水平配向とは、ディスコティック液晶性分子ではホメオトロピック配向を意味し、棒状液晶性分子ではホモジニアス配向を意味する。

【0010】

【発明の効果】液晶セルのように、二枚の配向膜の間に液晶性分子を注入する場合は、液晶性分子に自由界面（空気界面）は存在しない。この場合は、液晶性分子の配向制御は、比較的容易である。しかし、一枚の配向膜しか使用しない場合は、液晶性分子の自由界面に様々な配向欠陥が生じる。自由界面には外部からの配向規制力が無く、そのような状態で液晶性分子を配向欠陥がない

均一な配向状態とすることは非常に困難である。さらに、自由界面では、塗布溶剤の蒸発速度ムラや乾燥風のような外部からの影響が液晶性分子に及ぶため、配向欠陥が生じやすい。例えば、ディスコティック液晶性分子を垂直（ホモジニアス）に配向させようとすると、自由界面において、光軸の向きは同じで、円盤面が逆方向に向き合う二種類の配向形態が混在する状態（デュアルドメイン配向）が認められた。本発明者の研究の結果、前記式（I）で定義されるように疎水性基（Hb）と排除体積効果を有する基（Bu）とを連結した化合物は、液晶性分子、特に一枚の配向膜を用いた場合の空気界面側液晶性分子の配向状態を制御する機能を有することが判明した。

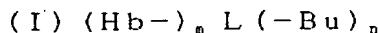
【0011】式（I）で表される化合物は、液晶と混合して塗布した後に空気界面側に偏在することができる。空気界面側に偏在するためには、液晶と不相溶であること、すなわち液晶と相分離する必要がある。疎水性基（Hb）が機能して、液晶との相分離が起こる。さらに、液晶の配向を促進するためには、比較的剛直で液晶の分子分極特性に近い性質を有する部分構造が必要である。排除体積効果を有する基（Bu）は、そのような部分構造に該当する。本発明者は、式（I）で表される化合物が空気界面近傍で、疎水性基（Hb）を空気側に向け、排除体積効果を有する基（Bu）を液晶側に向けて存在していると推定している。排除体積効果を有する基（Bu）が平面構造を有する場合（例えば、三環式縮合環または四環式縮合環を含む場合）、棒状液晶に対しては、水平配向効果を示す。排除体積効果を有する基（Bu）が平面構造を有する場合、ディスコティック液晶に対しては、排除体積効果を有する基（Bu）が親水性であるか疎水性であるかの違いに応じて、水平配向効果または垂直配向効果を示す。排除体積効果を有する基（Bu）が、液晶側に杭のように突き出した構造を有する場合（例えば、少なくとも二つの環を、単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合により結合した構造を含む場合）、棒状液晶とディスコティック液晶の双方に対して、垂直配向効果を示す。

【0012】以上のように、液晶と式（I）で表される化合物との間の静電的な分子間の引力と排除体積効果による斥力を、化合物の分子構造、特に排除体積効果を有する基（Bu）を変化させることで自由に制御することができる。すなわち、式（I）で表される化合物の種類を適切に選択することによって、空気界面側での液晶性分子の傾斜角を、液晶性分子の種類に限定されることなく、任意に制御できる。従って、式（I）で表される化合物を液晶配向促進剤として用いると、配向膜が設けられていない自由界面においても、液晶性分子を均一に配向させることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】〔液晶配向促進剤〕液晶配向促進

剤として、下記式（I）で表される化合物を用いる。



式（I）において、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基である。炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基および炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基が好ましく、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基が特に好ましい。

【0014】フッ素置換アルキル基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。フッ素置換アルキル基の炭素原子数は、1乃至40である。炭素原子数は、2乃至30であることが好ましく、3乃至20であることがより好ましく、4乃至15であることがさらに好ましく、6乃至12であることが最も好ましい。フッ素原子がアルキル基の水素原子を置換している割合は、50乃至100%であることが好ましく、60乃至100%であることがより好ましく、70乃至100%であることがさらに好ましく、80乃至100%であることがさらにまた好ましく、85乃至100%であることが最も好ましい。フッ素置換アリール基の炭素原子数は、6乃至40である。フッ素置換アリール基は、フッ素置換フェニルであることが好ましい。フッ素原子がアリール基の水素原子を置換している割合は、50乃至100%であることが好ましく、60乃至100%であることがより好ましく、70乃至100%であることがさらに好ましく、80乃至100%であることがさらにまた好ましく、85乃至100%であることが最も好ましい。

【0015】炭素原子数が6乃至60のアルキル基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、7乃至50であることが好ましく、8乃至40であることがより好ましく、9乃至30であることがさらに好ましく、10乃至20であることが最も好ましい。アルキル置換オリゴシロキサノキシ基の総炭素原子数は、1乃至60である。アルキル置換オリゴシロキサノキシ基は、下記式で表される基である。



式中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシルまたはアルキル基であり； R^2 は、水素原子またはアルキル基であって、複数の R^2 の少なくとも一つはアルキル基であり；そして、 q は、2乃至12の整数である。 R^1 は、ヒドロキシルであることが特に好ましい。複数の R^2 は、いずれもアルキル基であることが特に好ましい。 q は、2乃至8の整数であることが好ましく、3、4、5または6であることがさらに好ましい。上記アルキル基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることが

さらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましく、1（メチル）または2（エチル）であることが最も好ましい。以下に、疎水性基（Hb）の例を示す。

【0016】（Hb-1） $n-C_8F_{17}-$

（Hb-2） $H-C_8F_{16}-$

（Hb-3）テトラフルオロフェニル-

（Hb-4） $H-C_6F_{12}-$

（Hb-5） $H-C_4F_8-$

（Hb-6） $HO-(Si(CH_3)_2-O)_4-$

（Hb-7） $n-C_{12}H_{25}-$

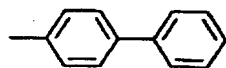
【0017】式（I）において、Buは、少なくとも二つの環状構造を含む排除体積効果を有する基である。環状構造には、脂肪族環、芳香族環および複素環が含まれる。環状構造の環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。二つの環状構造の関係には、縮合環形成、スピロ結合、単結合および二価の連結基を介する結合が含まれる。縮合環形成、単結合および二価の連結基を介する結合が好ましい。少なくとも二つの環状構造が縮合環を形成する場合は、三環式縮合環または四環式縮合環であることが好ま

しい。少なくとも二つの環状構造を二価の連結基を介して結合する場合、二価の連結基の例には、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-アルキレン基-$ 、ビニレン結合（ $-CH=CH-$ ）、エチニレン結合（ $-C\equiv C-$ ）およびこれらの組み合わせが含まれる。二価の連結基は、ビニレン結合またはエチニレン結合であることが好ましく、エチニレン結合であることがさらに好ましい。環状構造の環には、置換基が結合していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アルキル基（好ましくは、炭素原子数が1乃至5のアルキル基）、置換アルキル基（例えば、カルボキシアルキル基、アルコキシアルキル基）、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリロイル）、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）およびエポキシ基（例、エポキシエチル）が含まれる。以下に、排除体積効果を有する基（Bu）の例を示す。

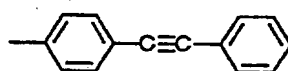
【0018】

【化1】

(Bu-1)

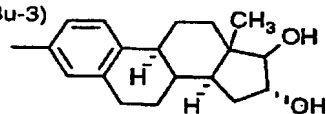


(Bu-2)



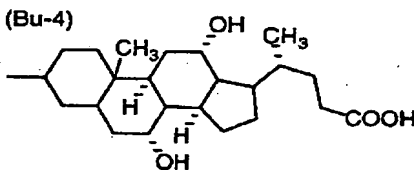
【0019】

(Bu-3)



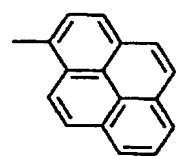
【化2】

(Bu-4)



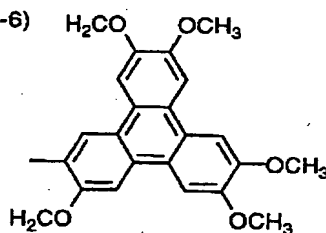
【0020】

(Bu-5)



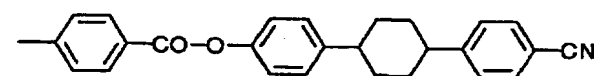
【化3】

(Bu-6)



【0021】

(Bu-7)

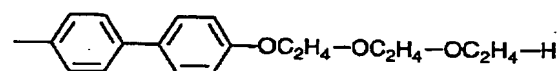


【化4】

【0022】

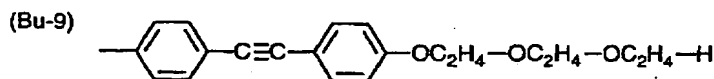
【化5】

(Bu-8)

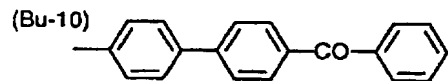


【0023】

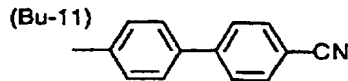
【化6】



【0024】

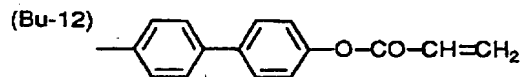


【化7】



【0025】

【化8】

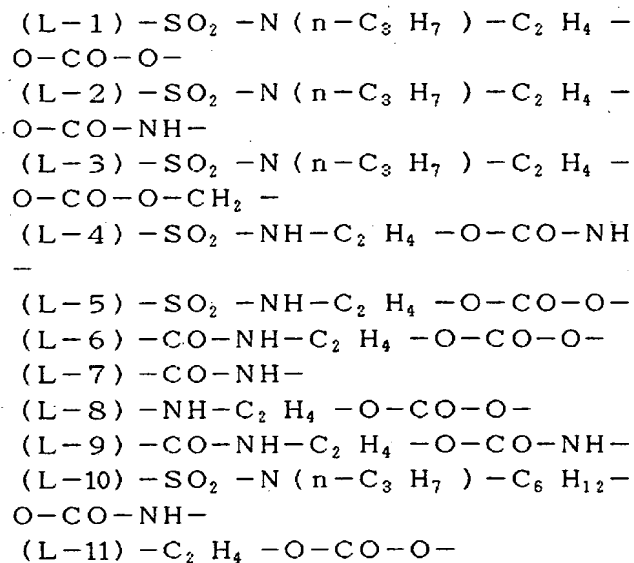


【0026】式(1)において、Lは、(m+n) 価の連結基である。式(1)において、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である。mおよびnは、それぞれ、1乃至8であることが好ましく、1乃至6であることがより好ましく、1乃至4であることがさらに好ましく、1乃至3であることがさらにまた好ましく、1であることが最も好ましい。式(1)において、mおよびnが、それぞれ1である場合、Lは、-アルキレン基-、-O-、-CO-、-NR-、-SO₂-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記Rは、水素原子またはアルキル基である。Lは、極性基(-アルキレン基-以外の基)を少なくとも一つ含むことが好ましい。上記アルキレン基の炭素原子数は、1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがより好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至15であることがさらにまた好ましく、1乃至12であることが最も好ましい。上記アルキル基の炭素原子数は、1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがより好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至15であることがさらにまた好ましく、1乃至12であることが最も好ましい。

【0027】mが2以上の場合、複数の疎水性基(Hb)は、異なってもよい。nが2以上の場合、複数の排除体積効果を有する基(Bu)は、異なってもよい。mまたはnが2以上の場合、連結基(L)は鎖状構造または環状構造を形成できる。連結基(L)が鎖状構造の場合、複数の疎水性基(Hb)または複数の排除体積効果を有する基(Bu)は、主鎖である連結基(L)に、側鎖として結合できる。連結基(L)が環状構造の場合、複数の疎水性基(Hb)または複数の排除体積効果を有する基(Bu)は、環状構造の連結基(L)に、置換基として結合できる。mおよびnが、それぞれ独立に、2乃至12の整数である場合、Lは、環状構造を含む連結基であることが好ましい。以下に、連結基(L)の例を示す。二価の連結基である(L-1)

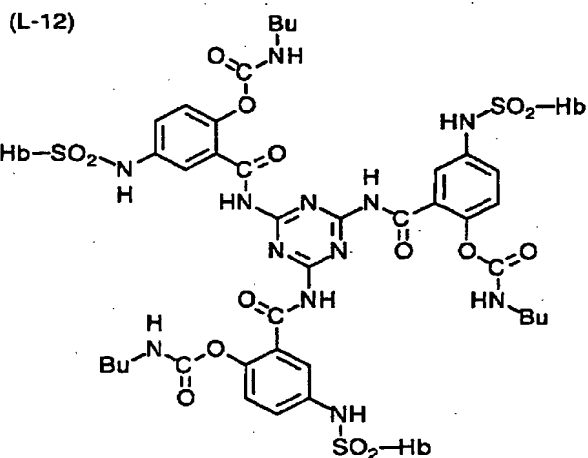
~(L-11)では、左側が疎水性基(Hb)に結合し、右側が排除体積効果を有する基(Bu)に結合する。多価の連結基である(L-12)~(L-17)には、疎水性基(Hb)と排除体積効果を有する基(Bu)とを表示する。

【0028】



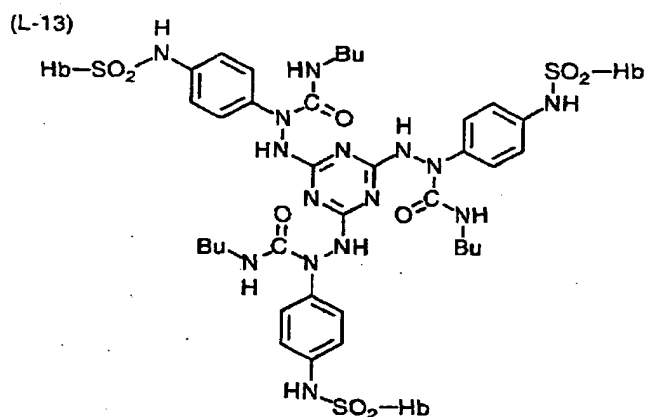
【0029】

【化9】



【0030】

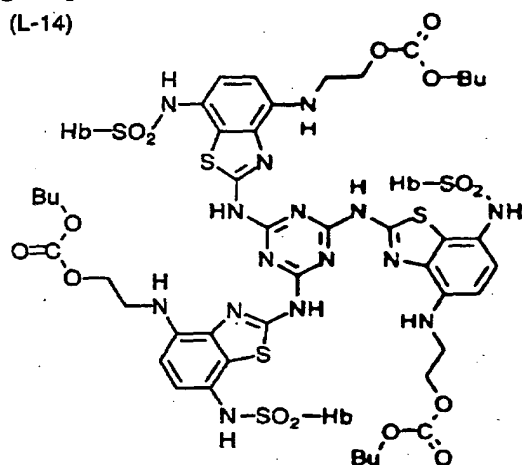
【化10】



【0031】

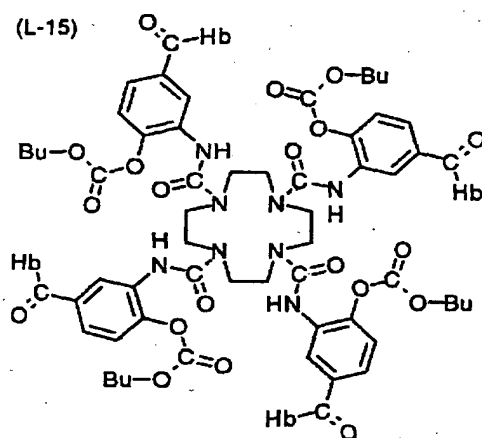
【化11】

(L-14)



【化12】

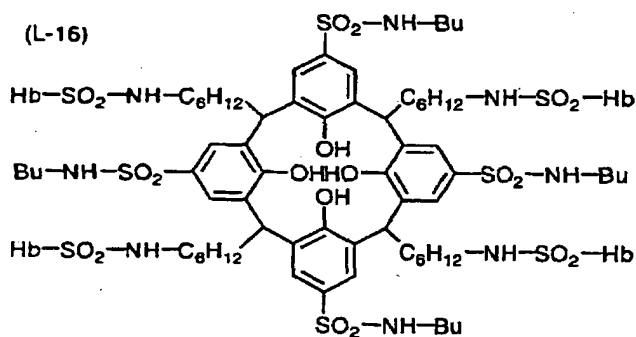
(L-15)



【0033】

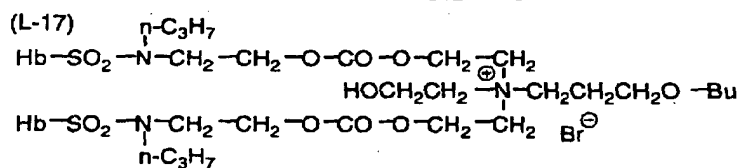
【化13】

【0032】



【0034】

【化14】



【0035】液晶配向促進剤は、以上述べた疎水性基 (Hb)、排除体積効果を有する基 (Bu) および連結基 (L) を組み合わせた化合物である。これらの組み合

わせについて、特に制限はない。以下に、式 (I) で表される化合物の具体例を示す。各例における疎水性基 (Hb)、排除体積効果を有する基 (Bu) および連結

基(L)は、前述した例の番号である。

【0036】

I-1: (Hb-1) - (L-1) - (Bu-1)

I-2: (Hb-1) - (L-2) - (Bu-2)

I-3: (Hb-1) - (L-1) - (Bu-3)

I-4: (Hb-1) - (L-1) - (Bu-4)

I-5: (Hb-1) - (L-3) - (Bu-5)

I-6: (Hb-1) - (L-1) - (Bu-6)

I-7: (Hb-1) - (L-1) - (Bu-7)

I-8: (Hb-1) - (L-3) - (Bu-1)

I-9: (Hb-1) - (L-4) - (Bu-2)

I-10: (Hb-1) - (L-5) - (Bu-8)

I-11: (Hb-1) - (L-2) - (Bu-9)

I-12: (Hb-1) - (L-5) - (Bu-10)

I-13: (Hb-1) - (L-6) - (Bu-11)

I-14: (Hb-2) - (L-7) - (Bu-7)

【0037】 I-15: (Hb-3) - (L-8) - (Bu-1)

I-16: (Hb-4) - (L-9) - (Bu-2)

I-17: (Hb-5) - (L-6) - (Bu-8)

I-18: (Hb-1) - (L-10) - (Bu-9)

I-19: (Hb-1) - (L-5) - (Bu-12)

I-20: (Hb-6) - (L-11) - (Bu-12)

I-21: (Hb-7) - (L-7) - (Bu-7)

I-22: (Hb-1)₃ - (L-12) - (Bu-2)₃

I-23: (Hb-1)₃ - (L-13) - (Bu-2)₃

I-24: (Hb-1)₃ - (L-14) - (Bu-1)₃

I-25: (Hb-1)₄ - (L-15) - (Bu-1)₄

I-26: (Hb-1)₄ - (L-16) - (Bu-2)₄

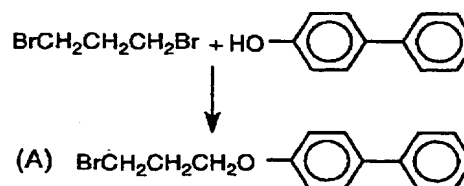
I-27: (Hb-1)₂ - (L-17) - (Bu-1)

I-28: (Hb-5) - (L-7) - (Bu-2)

【0038】 [合成例1]

【0039】

【化15】

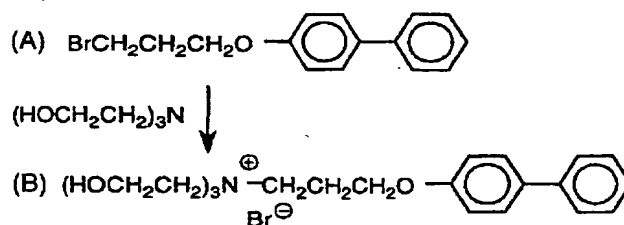


【0040】 (化合物(A)の合成) 攪拌器を装着した1リットル三ツ口フラスコに、p-ヒドロキシビフェニル25.7g (0.151モル)、1,3-ジブロモプロパン304.9g (1.51モル)、炭酸カリウム46.2g (0.332モル) およびN,N-ジメチルホルムアミド300mlを加え、130℃で5時間攪拌した。室温まで冷却した後、酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄した。酢酸エチル相を分液、採取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを留去した後、さらに真空ポンプを使用して、残留1,3-ジブロモプロパンを留去した。次いでシリカゲルを固定相、ヘキサン/メチレンジクロリド(1/1)を展開相とするカラムクロマトグラフィーによって精製し、さらにメタノールで再結晶した。収量17.7g (収率40%)。

CDC1₃を溶媒とする¹H-NMR: 2.3ppm. multiplet, 2H; 3.7ppm. doublet, 2H; 4.2ppm. doublet, 2H; 7.0ppm. doublet, 2H; 7.3ppm. doublet, 1H; 7.4ppm. triplet, 2H; 7.6ppm. triplet, 4H

【0041】

【化16】



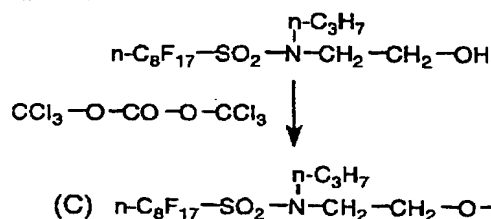
【0042】 (化合物(B)の合成) 攪拌器を装着した100ml三ツ口フラスコに、化合物(A)17.47g (0.06モル) およびトリエタノールアミン8.76ml (0.066モル)を加え、150℃で3時間攪拌したところ、反応系が固化した。メタノールを加えて溶解し、不溶物を炉別した。シリカゲルを固定相、ヘキサン/メチレンジクロリド(5/1)を展開相とするカラムクロマトグラフィーで精製した。収量10.7g (収率41%)。

DMSO-d₆を溶媒とする¹H-NMR: 2.2ppm. multiplet, 2H; 3.6ppm. multiplet, 8H; 3.8ppm. triplet, 6H; 4.1ppm. triplet, 2H;

7.0ppm. doublet, 2H; 7.3ppm. doublet, 1H; 7.4ppm. triplet, 2H; 7.6ppm. doublet, 4H

【0043】

【化17】



【0044】 (化合物(C)の合成) 攪拌器を装着した

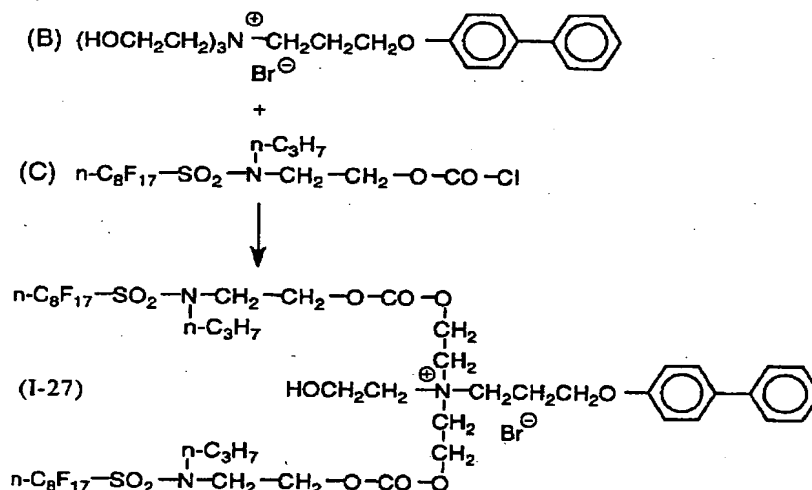
1リットル三ツ口フラスコに、フッ素系界面活性剤（メガファックF-104、大日本インキ化学社製）9.9 g（0.17モル）およびトリホスゲン50.4 g（0.17モル）を加え、さらにテトラヒドロフラン390 mlを加え、攪拌して溶解した。室温で3時間攪拌を続け、一夜室温で放置した。テトラヒドロフランを減圧留去すると、過剰のトリホスゲンが析出したので、これを炉別し、103.2 gの粘稠なオイルを得た。この粘稠オイルを単蒸留で精製した。3.2～3.4 mm Hg

g/172～186℃。収量81.9 g（収率74%）。

CDC1₃を溶媒とする¹H-NMR: 1.0 ppm, triplet, 3H; 1.7 ppm, multiplet, 2H; 3.3～3.9 ppm, multiplet, 4H; 4.5 ppm, triplet, 2H

【0045】

【化18】



【0046】（化合物（I-27）の合成）攪拌器を装着した100 ml三ツ口フラスコに、化合物（B）4.4 g（0.01モル）、N,N-ジメチルアセトアミド30 mlおよびピリジン0.97 ml（0.012モル）を加え、攪拌して溶解した。化合物（C）7.77 g（0.012モル）を滴下し、室温で20分間攪拌した後、70℃で3時間攪拌した。この時点で化合物（B）が残存していたので、さらにピリジン0.97 mlおよび化合物（C）7.77 gを添加し、70℃で2時間攪拌した。酢酸エチル／飽和食塩水で抽出、洗浄し、酢酸エチル相を分取して、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを留去し、シリカゲルを固定相、メチレンジクロリド／メタノール（5/1）を移動相とするカラム

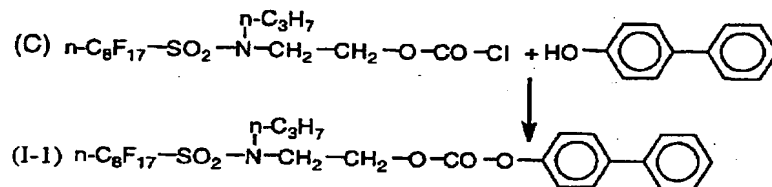
クロマトグラフィーで精製した。収量0.34 g（収率2%）。

CDC1₃を溶媒とする¹H-NMR: 0.9 ppm, triplet, 6H; 1.5～1.7 ppm, multiplet, 4H; 2.3～2.4 ppm, multiplet, 2H; 3.3～3.5 ppm, multiplet, 6H; 3.7～4.0 ppm, multiplet, 6H; 4.0～4.4 ppm, multiplet, 12H; 4.7 ppm, triplet, 4H; 7.0 ppm, doublet, 2H; 7.4 ppm, doublet, 1H; 7.5 ppm, triplet, 2H; 7.6 ppm, triplet, 4H

【0047】[合成例2]

【0048】

【化19】



【0049】（化合物（I-1）の合成）攪拌器を装着した100 ml三ツ口フラスコに、p-ヒドロキシビフェニル3.4 g（0.02モル）、テトラヒドロフラン20 mlおよびピリジン1.94 ml（0.024モル）を加え、攪拌、溶解した。合成例1で合成した化合物（C）15.55 g（0.024モル）をテトラヒドロフラン10 mlに溶解した溶液を室温で滴下した。滴

下後、室温で1時間攪拌した。酢酸エチル／希塩酸で抽出、洗浄し、次いで飽和食塩水で洗浄した。酢酸エチル相を分液し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、シリカゲルを固定相、ヘキサン／クロロホルム（2/1）を展開相とするカラムクロマトグラフィーで精製した。収量5.7 g（収率37%）。

CDC1₃を溶媒とする¹H-NMR: 1.0 ppm, tri

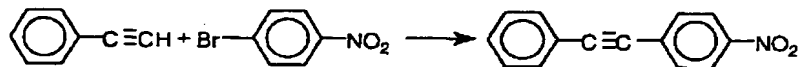
plet, 3H; 1.7~1.8ppm, multiplet, 2H;
3.3~4.0ppm, multiplet, 4H; 4.4ppm, tri
plet, 2H; 7.2~7.6ppm, multiplet, 9H

【0050】[合成例3]

【0051】

【化20】

(D)



【0052】(化合物(D)の合成) 攪拌器と還流冷却器とを装着した300ml三口フラスコに、エチルベンゼン31.9g(0.312モル)、p-ニトロブロモベンゼン52.5g(0.26モル)、ビス(トリフェニレンホスフィン)ハラジウム(II)ジクロリド0.55g(0.78ミリモル)、トリフェニルホスフィン1.09g、ヨウ化銅0.18g(0.91ミリモル)およびトリエチルアミン150mlを加え、窒素気

流下100℃で2時間加熱攪拌した。室温に冷却後、酢酸エチル/希硫酸で抽出、洗浄した。さらに飽和食塩水で洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、メタノール1.2リットルで再結晶した。収量44.8g(収率77%)。

【0053】

【化21】

(D)

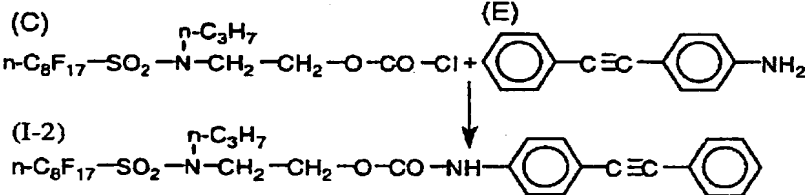


【0054】(化合物(E)の合成) 攪拌器と還流冷却器とを装着した300ml三口フラスコに、還元鉄13.9g(0.25モル)、イソプロピルアルコール60ml、水24mlおよび塩化アンモニウム0.50g(9.3ミリモル)を加え、90℃で加熱攪拌しながら、化合物(D)13.9gを徐々に加えた。30分間加熱攪拌を続けたのち、テトラヒドロフラン120ml

を加え、加熱状態のままセライト濾過した。母液を70mlまで減圧留去して濃縮すると黄色物が析出した。これを母液し、水150mlに注ぎ込んだ。析出した結晶を母液し、メタノール60mlで再結晶して、化合物(E)8.2g(収率69%)を得た。

【0055】

【化22】



【0056】(化合物(I-2)の合成) 攪拌器を装着した100ml三口フラスコに、化合物(E)3.87g(0.02モル)、N,N-ジメチルアセトアミド30ml、ピリジン1.94ml(0.024モル)を加えて攪拌、溶解した。攪拌しながら、合成例1で合成した化合物(C)15.55g(0.024モル)を滴下した。室温下10分間攪拌したのち、希塩酸200mlに注ぎ込んだ。析出した結晶を母液し、テトラヒドロフラン/メタノールで再結晶して、化合物(I-2)8.38g(収率52%)を得た。

CDCl₃を溶媒とする¹H-NMR: 1.0ppm, triplet, 3H; 1.7ppm, multiplet, 2H; 3.3~3.9ppm, multiplet, 4H; 4.4ppm, triplet, 2H; 6.7ppm, singlet, 1H; 7.3~7.6ppm, multiplet, 9H

【0057】[液晶組成物] 液晶組成物は、液晶性分子と液晶配向促進剤を含む。二種類以上の液晶性分子を併用してもよい。また、二種類以上の液晶配向促進剤を併

用してもよい。液晶配向促進剤は、液晶性分子の量の0.01乃至20質量%の量で使用する。使用量は、0.1乃至5質量%の量であることが好ましい。液晶性分子としては、ディスコティック液晶性分子または棒状液晶性分子を用いることが好ましい。また、液晶性分子は、重合性基を有することも好ましい。

【0058】ディスコティック液晶性分子は、様々な文献(C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに

重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式で表わされる化合物であることが好ましい。

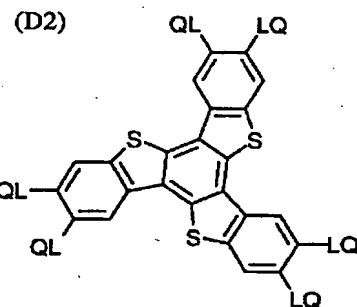
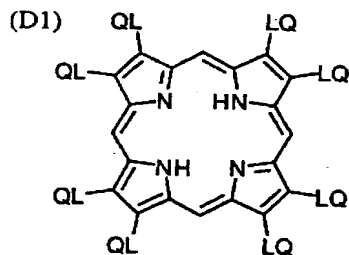
【0059】 $D(-L-Q)_n$

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であ

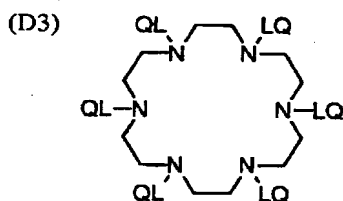
り；Qは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。上記式の円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LQ(またはQL)は、二価の連結基(L)と重合性基(Q)との組み合わせを意味する。トリフェニレン(D4)が特に好ましい。

【0060】

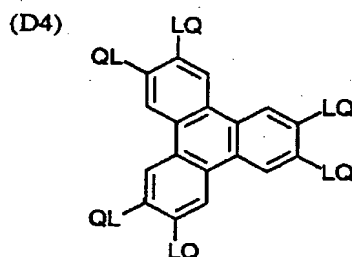
【化23】



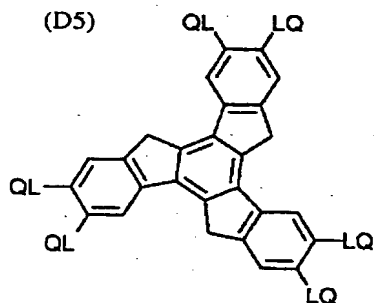
【0061】



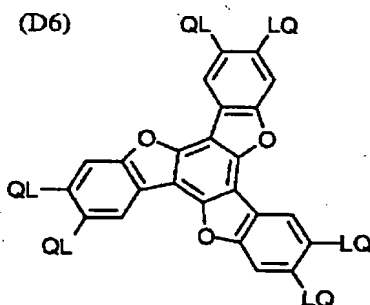
【化24】



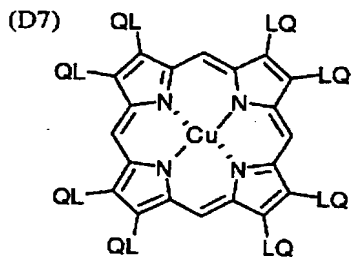
【0062】



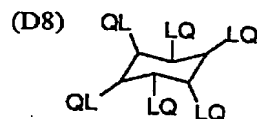
【化25】



【0063】

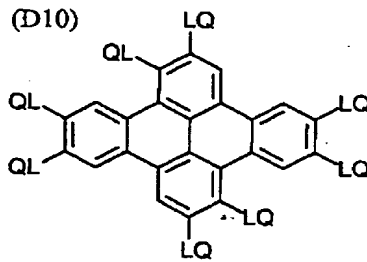
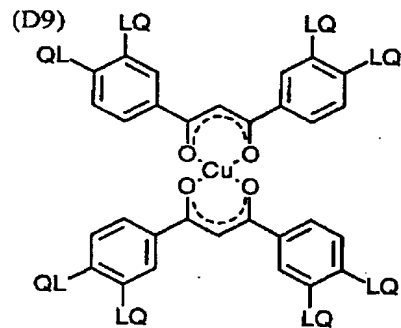


【化26】



【0064】

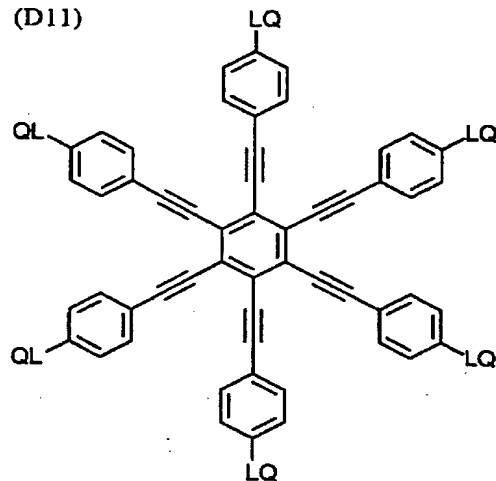
【化27】



【0065】

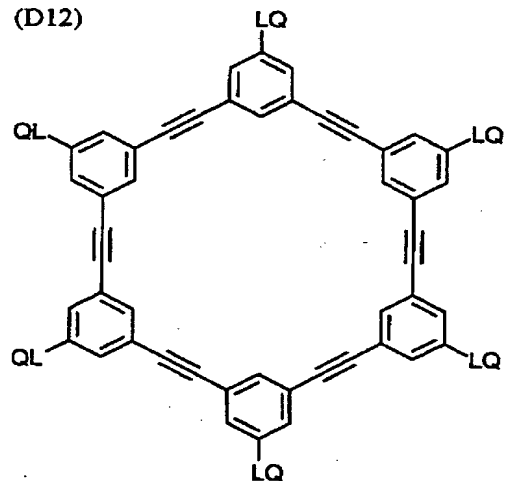
【化28】

(D11)



【化29】

(D12)

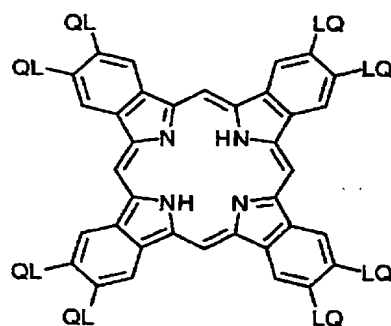


【0066】

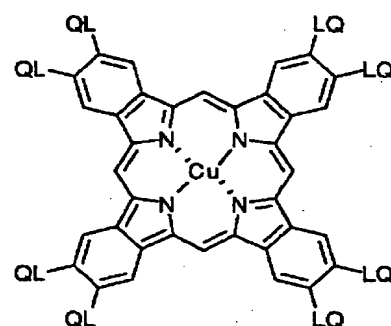
【0067】

【化30】

(D13)



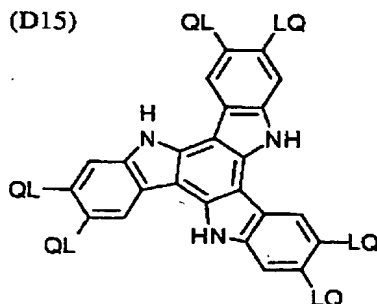
(D14)



【0068】

【化31】

(D15)



【0069】前記式において、二価の連結基(L)は、

アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ および $-\text{O}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基

の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基（例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基）を有していてもよい。二価の連結基（L）の例を以下に示す。左側が円盤状コア（D）に結合し、右側が重合性基（Q）に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0070】 L1: -AL-CO-O-AL-
L2: -AL-CO-O-AL-O-
L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-
L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-
L5: -CO-AR-O-AL-
L6: -CO-AR-O-AL-O-
L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-
L8: -CO-NH-AL-
L9: -NH-AL-O-
L10: -NH-AL-O-CO-
L11: -O-AL-
L12: -O-AL-O-
L13: -O-AL-O-CO-
【0071】 L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-
L15: -O-AL-S-AL-
L16: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-
L17: -O-CO-AR-O-AL-CO-
L18: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-
L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-
L20: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-
L21: -S-AL-
L22: -S-AL-O-
L23: -S-AL-O-CO-
L24: -S-AL-S-AL-
L25: -S-AR-AL-

【0072】 AL（アルキレン基またはアルケニレン基）に、不斉炭素原子を導入すると、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。不斉炭素原子を含むAL*の例を以下に挙げる。左側が円盤状コア（D）側であり、右側が重合性基（Q）側である。*印を付けた炭素原子（C）が不斉炭素原子である。光学活性は、SとRのいずれでもよい。

【0073】 AL*1: -CH₂ CH₂ -C*HCH₃-CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*2: -CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ -
AL*3: -CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ -

AL*4: -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*5: -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ -
AL*6: -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -
AL*7: -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*8: -CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*9: -CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ -
AL*10: -CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ -
AL*11: -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -
AL*12: -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*13: -CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ -
AL*14: -CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ -
AL*15: -CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -
【0074】 AL*16: -CH₂ -C*HCH₃ -
AL*17: -C*HCH₃ -CH₂ -
AL*18: -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*19: -CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*20: -CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*21: -CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*22: -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*23: -CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*24: -CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*25: -CH₂ CH₂ CH₂ -C*HCH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*26: -C*HCH₃ - (CH₂)₈ -
AL*27: -CH₂ -C*HCH₃ - (CH₂)₈ -
AL*28: -CH₂ -C*HCH₂CH₃ -
AL*29: -CH₂ -C*HCH₂CH₃ -CH₂ -
AL*30: -CH₂ -C*HCH₂CH₃ -CH₂ CH₂ -
【0075】 AL*31: -CH₂ -C*HCH₂CH₃ -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -
AL*32: -CH₂ -C*H (n-C₃ H₇) -CH₂ CH₂ -
AL*33: -CH₂ -C*H (n-C₃ H₇) -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -

AL*34: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2$
 CH_2-

AL*35: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*36: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HF}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*37: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HF}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$
 H_2-

AL*38: $\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*39: $\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 CH_2-

AL*40: $\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HOCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*41: $\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HOCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$

(Q1) (Q2) (Q3) (Q4)
 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{CH}=\text{CH}-n-\text{C}_3\text{H}_7$

【0078】

(Q5) (Q6) (Q7) (Q8) (Q9) (Q10)
 $-\text{C}=\text{CH}_2$ $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ $-\text{C}\equiv\text{CH}$ $-\text{CH}-\text{CH}_2$ H $-\text{SH}$
 CH_3 CH_3 O N
 $\text{CH}-\text{CH}_2$ $-\text{CH}-\text{CH}_2$

【0079】

(Q11) (Q12) (Q13) (Q14) (Q15) (Q16) (Q17)
 $-\text{CHO}$ $-\text{OH}$ $-\text{CO}_2\text{H}$ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ $-\text{NH}_2$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

【0080】重合性基(Q)は、不飽和重合性基(Q1～Q7)、エホキシ基(Q8)またはアジリジニル基(Q9)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(Q1～Q6)であることが最も好ましい。前記式において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア(D)の種類に応じて決定される。なお、複数のLとQの組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。二種類以上のディスコティック液晶性分子を併用してもよい。例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子を併用することができる。また、重合性基(Q)を有する分子と有していない分子(前記式(I)においてQの代わりに水素原子またはアルキル基を有する分子)を併用してもよい。不斉炭素原子を有し重合性基を有していない分子と、重合性基を有し不斉炭素原子を有していない分子を併用することが特に好ましい。不斉炭素原子を有し重合性基を有していない分子は、実質的には、ディスコティック液晶性分子としてよりもカイラル剤として機能する。

【0081】ディスコティック液晶性分子の二価の連結基(L)に不斉炭素原子を導入する代わりに、不斉炭素原子を含む光学活性を示す化合物(カイラル剤)を光学異方性層に添加しても、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。不斉炭素原子を含む化合物としては、様々な天然または合成化合物

H_2CH_2-

AL*42: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCN}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*43: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCN}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 CH_2-

AL*44: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCF}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*45: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCF}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$
 2CH_2-

【0076】前記式の重合性基(Q)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(Q)の例を以下に示す。

【0077】

【化32】

【化33】

【化34】

が使用できる。不斉炭素原子を含む化合物中には、ディスコティック液晶性分子と同じまたは類似の重合性基を導入してもよい。重合性基を導入すると、ディスコティック液晶性分子を実質的に垂直(ホモジニアス)配向させた後に、固定すると同時に、同じまたは類似の重合反応により不斉炭素原子を含む化合物も光学的異方性層内で固定することができる。

【0082】棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。棒状液晶性分子を実質的に垂直に配向させた液晶セルとしては、VA(Vertically Aligned)モードの液晶セルが代表的である。VAモードの液晶セルを用いた液晶表示装置については、日経マイクロデバイスNo. 136、147頁(1996)、特開平2-176625号公報および特許番号第2866372号公報に記載がある。

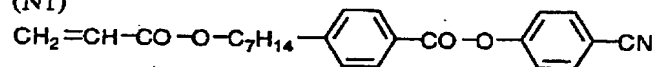
【0083】棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7であることが好ましい。棒状液晶性分子も、重合性基を有することが好ましい。重合性基の例は、ディスコティック液晶性分子の重合性基(Q)の例と同様である。棒状液晶性分子は、短軸方向に対してほぼ対称

となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。以下に、棒状液晶性分子の例を示す。

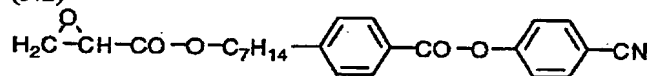
【0084】

【化35】

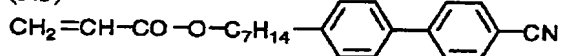
(N1)



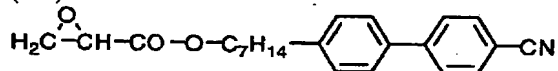
(N2)



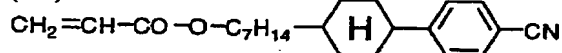
(N3)



(N4)



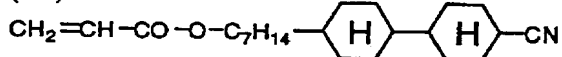
(N5)



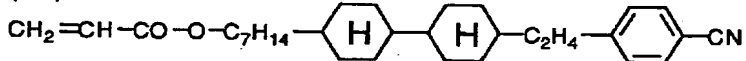
【0085】

【化36】

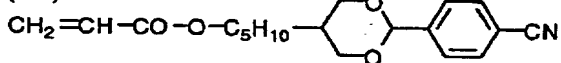
(N6)



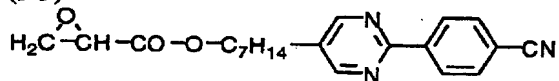
(N7)



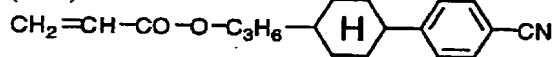
(N8)



(N9)



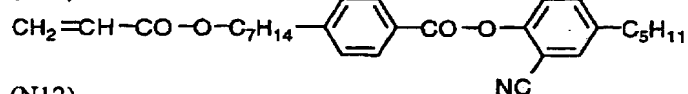
(N10)



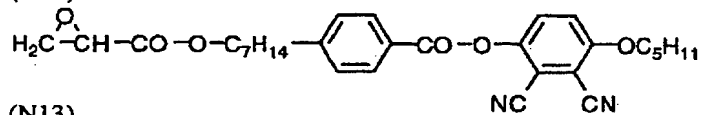
【0086】

【化37】

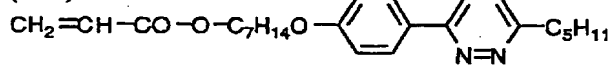
(N11)



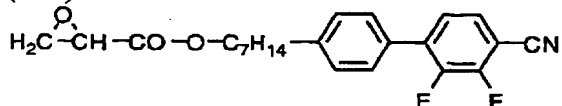
(N12)



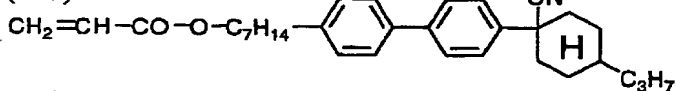
(N13)



(N14)



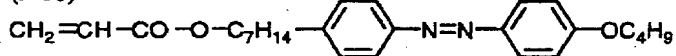
(N15)



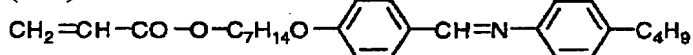
【0087】

【化38】

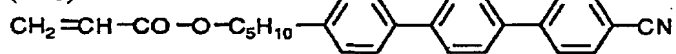
(N16)



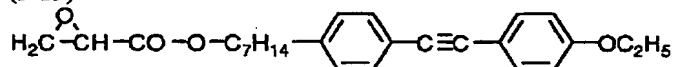
(N17)



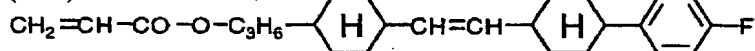
(N18)



(N19)

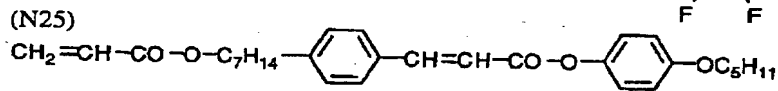
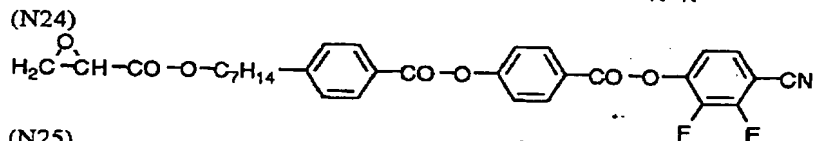
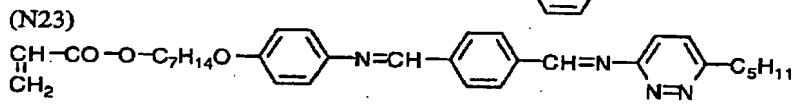
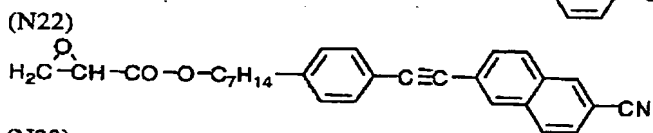
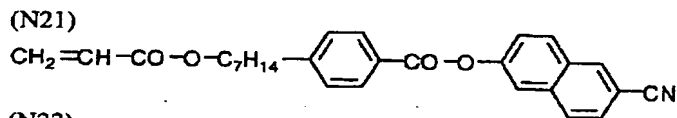


(N20)



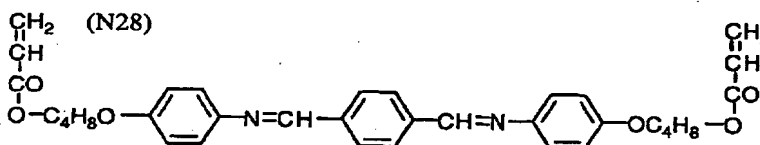
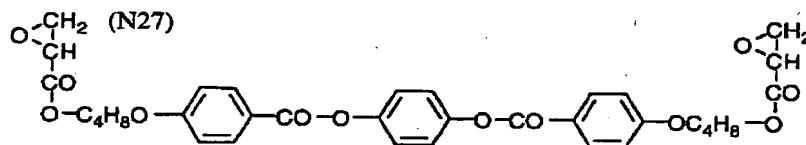
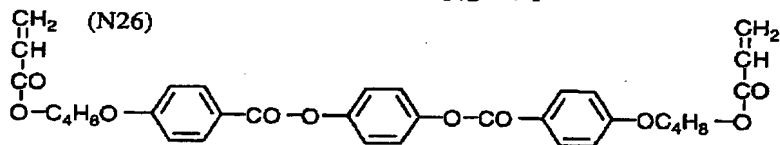
【0088】

【化39】



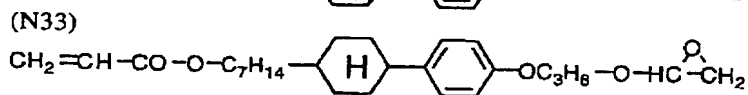
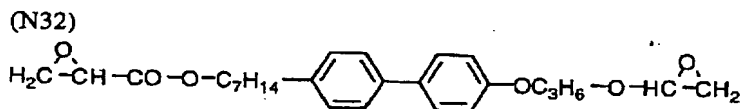
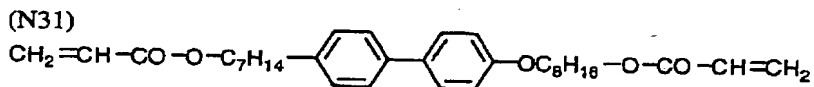
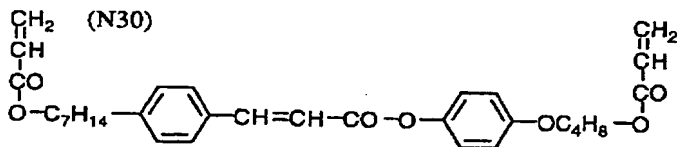
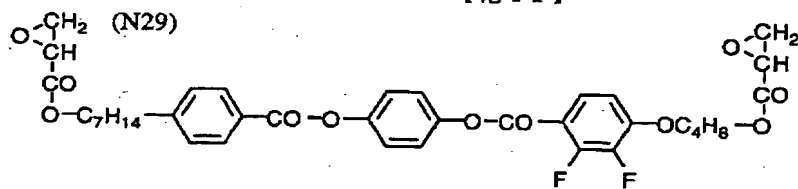
【0089】

【化40】



【0090】

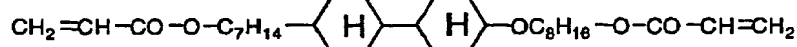
【化4 1】



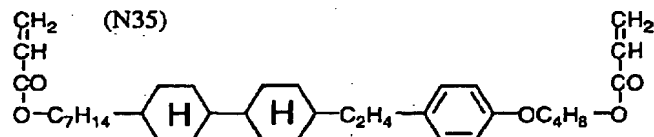
【0091】

【化42】

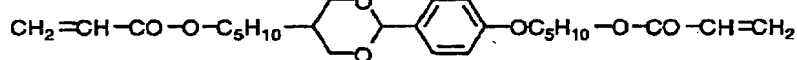
(N34)



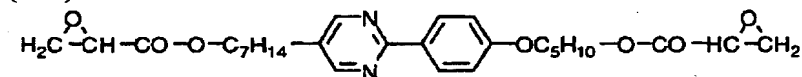
(N35)



(N36)



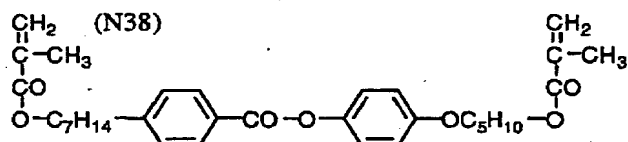
(N37)



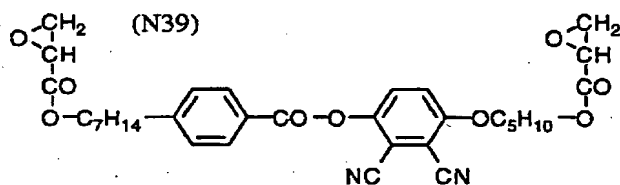
【0092】

【化43】

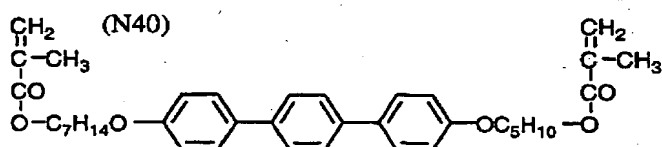
(N38)



(N39)



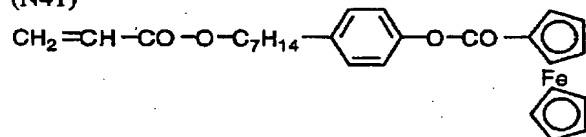
(N40)



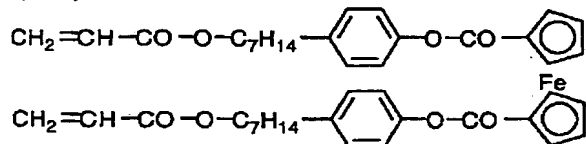
【0093】

【化44】

(N41)



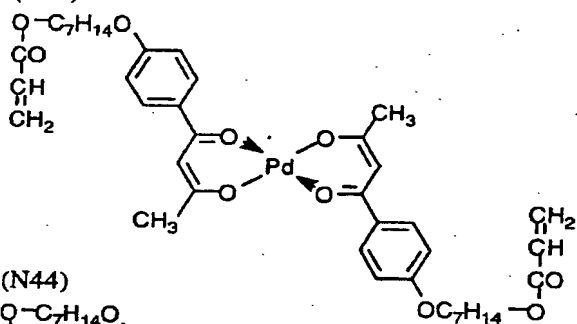
(N42)



【0094】

【化45】

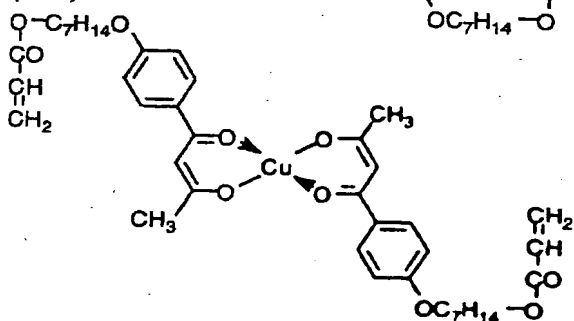
(N43)



【0096】

【化47】

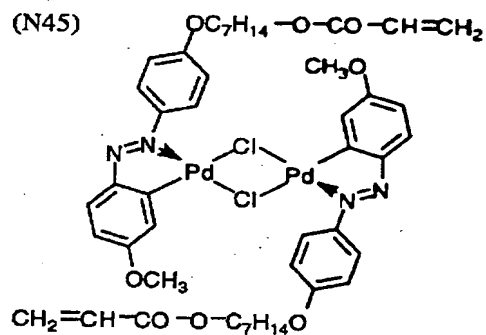
(N44)



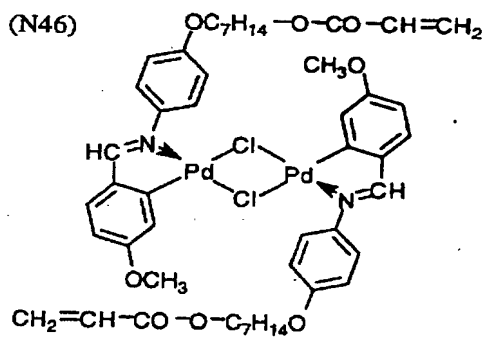
【0095】

【化46】

(N45)



(N46)



(N47)

Chemical structure of a copper complex (N47). The central copper atom (Cu) is coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a benzimidazole-like core where the nitrogen atoms are substituted with 4-(ferrocenyl)phenyl groups. The oxygen atoms of the benzimidazole core are coordinated to the copper. Additionally, the 2-position of each benzimidazole ring is substituted with a 4-(decyloxy)phenyl group via an ester linkage (-COO-).

性分子を垂直（平均傾斜角：50乃至90°）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させるポリマーを用いる。配向膜の表面エネルギーを低下させるためには、ポリマーの側鎖に炭素原子数が10乃至100の炭化水素基を導入することが好ましい。

【0101】具体的なポリマーの種類については、様々な表示モードに対応する液晶性分子を用いた光学補償シートについての文献に記載がある。配向膜の厚さは、0.01乃至5 μm であることが好ましく、0.05乃至1 μm であることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて、光学異方性層の液晶性分子を配向させてから、液晶層を透明支持体上に転写してもよい。配向状態で固定された液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。また、平均傾斜角が5°未満の配向の場合は、ラビング処理をする必要はなく、配向膜も不要である。ただし、液晶性分子と透明支持体との密着性を改善する目的で、界面で液晶性分子と化学結合を形成する配向膜（特開平9-152509号公報記載）を用いてもよい。密着性改善の目的で配向膜を使用する場合は、ラビング処理を実施しなくてもよい。二種類の液晶層を透明支持体の同じ側に設ける場合、透明支持体上に形成した液晶層を、その上に設ける液晶層の配向膜として機能させることも可能である。

【0102】〔透明支持体〕光学異方性素子は、透明支持体を有していてもよい。透明支持体として、ガラス板またはポリマーフィルム、好ましくはポリマーフィルムが用いられる。支持体が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。透明支持体として、一般には、光学等方性のポリマーフィルムが用いられている。光学等方性とは、具体的には、面内レターデーション（Re）が10nm未満であることが好ましく、5nm未満であることがさらに好ましい。また、光学等方性透明支持体では、厚み方向のレターデーション（Rth）も、10nm未満であることが好ましく、5nm未満であることがさらに好ましい。透明支持体の面内レターデーション（Re）と厚み方向のレターデーション（Rth）は、それぞれ下記式で定義される。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$Rth = \{ \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z \} \times d$$

式中、 n_x および n_y は、透明支持体の面内屈折率であり、 n_z は透明支持体の厚み方向の屈折率であり、そして d は透明支持体の厚さである。

【0103】透明支持体として光学異方性のポリマーフィルムが用いられる場合もある。そのような場合、透明支持体は、光学的一軸性または光学的二軸性を有することが好ましい。光学的一軸性支持体の場合、光学的に正（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも大）であっても負（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも小）であってもよい。光学的二軸性支持体の場合、前記式の屈折率 n_x 、 n_y および n_z は、

全て異なる値（ $n_x \neq n_y \neq n_z$ ）になる。光学異方性透明支持体の面内レターデーション（Re）は、10乃至1000nmであることが好ましく、15乃至300nmであることがさらに好ましく、20乃至200nmであることが最も好ましい。光学異方性透明支持体の厚み方向のレターデーション（Rth）は、10乃至1000nmであることが好ましく、15乃至300nmであることがより好ましく、20乃至200nmであることがさらに好ましい。

【0104】透明支持体を形成する材料は、光学等方性支持体とするか、光学異方性支持体とするかに応じて決定する。光学等方性支持体の場合は、一般にガラスまたはセルロースエステルが用いられる。光学異方性支持体の場合は、一般に合成ポリマー（例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂）が用いられる。ただし、欧州特許0911656A2号明細書に記載されている（1）レターデーション上昇剤の使用、（2）セルロースアセテートの酢化度の低下、あるいは（3）冷却溶解法によるフィルムの製造により、光学異方性の（レターデーションが高い）セルロースエステルフィルムを製造することもできる。ポリマーフィルムからなる透明支持体は、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。

【0105】光学異方性透明支持体を得るためには、ポリマーフィルムに延伸処理を実施することが好ましい。光学的一軸性支持体を製造する場合は、通常の一軸延伸処理または二軸延伸処理を実施すればよい。光学的二軸性支持体を製造する場合は、アンバランス二軸延伸処理を実施することが好ましい。アンバランス二軸延伸では、ポリマーフィルムをある方向に一定倍率（例えば3乃至100%、好ましくは5乃至30%）延伸し、それと垂直な方向にそれ以上の倍率（例えば6乃至200%、好ましくは10乃至90%）延伸する。二方向の延伸処理は、同時に実施してもよい。延伸方向（アンバランス二軸延伸では延伸倍率の高い方向）と延伸後のフィルムの面内の遅相軸とは、実質的に同じ方向になることが好ましい。延伸方向と遅相軸との角度は、10°未満であることが好ましく、5°未満であることがさらに好ましく、3°未満であることが最も好ましい。

【0106】透明支持体の厚さは、10乃至500 μm であることが好ましく、50乃至200 μm であることがさらに好ましい。透明支持体とその上に設けられる層（接着層、配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。透明支持体に紫外線吸収剤を添加してもよい。透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。接着層については、特開平7-333433号公報に記載がある。接着層の厚さは、0.1乃至2

μm であることが好ましく、0.2乃至1 μm であることがさらに好ましい。

【0107】〔液晶表示装置〕光学異方性素子は、様々な表示モードの液晶セルの光学補償シートとして利用できる。液晶性分子を用いた光学補償シートは、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) モードの液晶セルに対応するものが既に提案されている。本発明に従う光学異方性素子は、それらの光学補償シートとして利用可能である。

【0108】

【実施例】〔実施例1〕

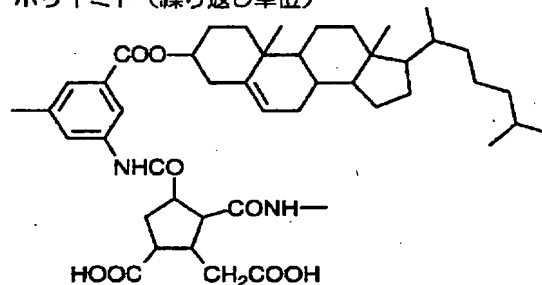
(光学異方性素子の作製) 厚さ100 μm 、サイズ270mm \times 100mmのトリアセチルセルコースフィルム(フジタック、富士写真フイルム(株)製)を透明支持体として用いた。下記のポリイミドを、 N -メチル-2-ピロリドンおよび2-ブタノンの混合溶媒に溶解して

5質量%溶液を調製した。得られた溶液を、バーコーターを用いて透明支持体の上に塗布した。塗布層を、80 $^{\circ}\text{C}$ の温風で10分間乾燥し、表面をラビング処理して、配向膜を形成した。

【0109】

【化48】

ポリイミド(繰返し単位)



【0110】配向膜の上に、以下の組成の塗布液をエクストルージョン法により塗布し、130 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。

【0111】

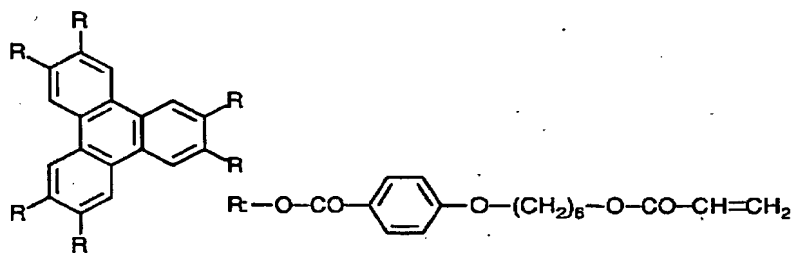
液晶層の組成

下記のディスコティック液晶性化合物	100質量部
合成例2で合成した液晶配向促進剤(I-1)	5.0質量部
光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)	0.2質量部
2-ブタノン	185質量部

【0112】

【化49】

ディスコティック液晶性化合物



【0113】塗布層を130 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した状態で、4秒間紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。このようにして、光学異方性素子を作製した。光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、88 $^{\circ}$ であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向(モノドメイン配向)しており、配向欠陥は全く認められなかった。以上の実験をさらに2回繰

り返したところ、ディスコティック液晶性分子の平均傾斜角に若干の変動(二回目は89 $^{\circ}$ 、三回目は88 $^{\circ}$)があったが、ディスコティック液晶性分子の配向状態には、いずれも配向欠陥が全く認められなかった。

【0114】〔比較例1〕液晶配向促進剤(I-1)を添加しなかった以外は、実施例1と同様に光学異方性素子を作製した。光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、75 $^{\circ}$ であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微

鏡で確認したところ、海島模様の微細な配向欠陥が無数に存在していることが認められた。以上の実験をさらに2回繰り返したところ、ディスコティック液晶性分子の平均傾斜角に変動(二回目は 72° 、三回目は 80°)があり、ディスコティック液晶性分子の配向状態としては、いずれも海島模様の微細な配向欠陥が無数に存在していることが認められた。

【0115】〔応用例1〕

(光学補償シートの作製) 厚さ $100\mu\text{m}$ 、サイズ $270\text{mm} \times 100\text{mm}$ のトリアセチルセルロースフィルム(フジタック、富士写真フィルム(株)製)を透明支持

体として用いた。実施例1で用いたポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドンおよび2-ブタノンの混合溶媒に溶解して5質量%溶液を調製した。得られた溶液を、バーコーターを用いて透明支持体の上に塗布した。塗布層を、 80°C の温風で10分間乾燥し、表面をラビング処理して、配向膜を形成した。

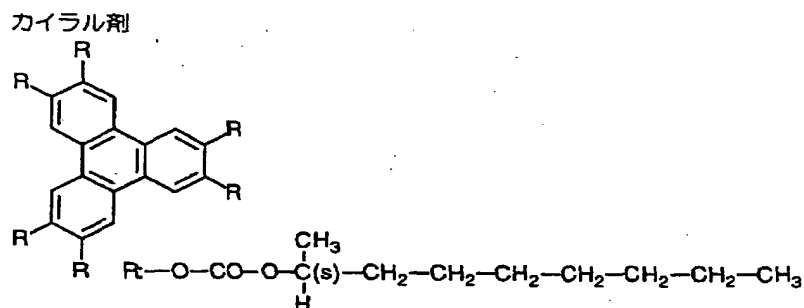
【0116】配向膜の上に、以下の組成の塗布液をエクストルージョン法により塗布し、 130°C に加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。

【0117】

光学的異方性層塗布液

実施例1で用いたディスコティック液晶性化合物	100質量部
下記のカイラル剤	1.8質量部
合成例2で合成した液晶配向促進剤(I-1)	5.0質量部
光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)	0.2質量部
2-ブタノン	185質量部

【0118】



【化50】

【0119】塗布層を 130°C に加熱した状態で、4秒間紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。このようにして、光学補償シートを作製した。光学補償シートのレターデーションと膜厚をエリプソメータを用いて測定したところ、厚さ $2\mu\text{m}$ 当たりのレターデーションは 180nm であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向(モノドメイン配向)しており、配向欠陥は全く認められなかった。以上の実験をさらに2回繰り返したところ、厚さ $2\mu\text{m}$ 当たりのレターデーションに若干の変動(二回目は 176nm 、三回目は 170nm)があったが、ディスコティック液晶性分子の配向状態には、いずれも配向欠陥が全く認められなかった。

【0120】〔参考例1〕液晶配向促進剤(I-1)を添加しなかった以外は、応用例1と同様に光学補償シートを作製した。光学補償シートのレターデーションと膜厚をエリプソメータを用いて測定したところ、厚さ 2μ

m当たりのレターデーションは 155nm であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、海島模様の微細な配向欠陥が無数に存在していることが認められた。以上の実験をさらに2回繰り返したところ、厚さ $2\mu\text{m}$ 当たりのレターデーションに変動(二回目は 155nm 、三回目は 150nm)があり、ディスコティック液晶性分子の配向状態としては、いずれも海島模様の微細な配向欠陥が無数に存在していることが認められた。

【0121】〔応用例2〕

(液晶表示装置の作製) ツイスト角が 240° 、 $\Delta n d$ が 880nm のSTN液晶セルの下側に、応用例1で作製した光学補償シートを2枚、光学的異方性層側を向かい合わせ、光学的異方性層のディスコティック液晶性分子のディレクター(ディスコティック液晶性分子の円盤面の法線方向)が一致するように貼り合わせた。この光学補償シートと液晶セルを貼り合わせる面において、ディスコティック液晶性分子と液晶セルの棒状液晶性分子

のディレクターが一致するように、光学補償シートを液晶セルに取り付けた。さらに、一対の偏光板をクロスニコル配置で取り付け、STN型液晶表示装置を作製した。作製したSTN型液晶表示装置と、光学補償シートを取り付けなかったSTN型液晶表示装置とを比較したところ、光学補償シートによる顕著な視野角改善効果が認められた。

【0122】[実施例2]

(光学異方性素子の作製) 厚さ100 μ m、サイズ270mm \times 100mmのトリアセチルセルロースフィルム

(フジタック、富士写真フイルム(株)製)を透明支持体として用いた。実施例1で用いたポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドンおよび2-ブタノンの混合溶媒に溶解して5質量%溶液を調製した。得られた溶液を、バーコーターを用いて透明支持体の上に塗布した。塗布層を、80 $^{\circ}$ Cの温風で10分間乾燥し、表面をラビング処理して、配向膜を形成した。

【0123】配向膜の上に、以下の組成の塗布液をエクストルージョン法により塗布した。

【0124】

液晶層塗布液

4-メトキシベンジリデン-4-ブチルアニリン(MBBA、棒状液晶性化合物)	100質量部
合成例3で合成した液晶配向促進剤(I-2)	3.0質量部
2-ブタノン	185質量部

【0125】塗布層をネマティック相形成温度に加熱して、棒状液晶性分子を垂直に配向させて、光学異方性素子を作製した。加熱した状態で、クロスニコル下、棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向(モノドメイン配向)しており、配向欠陥は全く認められなかった。

【0126】[比較例2] 液晶配向促進剤(I-2)を添加しなかった以外は、実施例2と同様に光学異方性素子を作製した。加熱した状態で、クロスニコル下、棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、海島模様の微細な配向欠陥が無数に存在していることが認められた。

【0127】[比較例3]

(光学異方性素子の作製) 棒状液晶性分子(N26)は、107 $^{\circ}$ Cから166 $^{\circ}$ Cの温度範囲でネマチック相を示す。棒状液晶性分子(N26)をクロロホルムで約15質量%まで希釈した。ガラス基板上にポリイミド配向膜(LX-1400、日立化成デュボン社製)を形成し、ラビング処理した。配向膜の上に、棒状液晶性分子(N26)の希釈液を滴下し、1000rpmでスピコートした。塗布後、120 $^{\circ}$ Cで1分間加熱した。120 $^{\circ}$ Cにおける配向状態を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、リバースチルトドメインが多数発生していた。すなわち、液晶が空気界面側で傾斜しており、液晶層の厚み方向にハイブリッド配向していることが判明した。

【0128】[実施例3]

(光学異方性素子の作製) 棒状液晶性分子(N26)に、合成例2で合成した液晶配向促進剤(I-1)を1質量%混合した。混合物をクロロホルムで約15質量%まで希釈した。比較例3で用いた配向膜の上に、棒状液晶性分子(N26)と液晶配向促進剤(I-1)との希釈液を滴下し、1000rpmでスピコートした。塗

布後、120 $^{\circ}$ Cで1分間加熱した。120 $^{\circ}$ Cにおける配向状態を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、リバースチルトドメインが全く発生していなかった。すなわち、液晶が空気界面側で水平配向しており、液晶層の厚み方向にホモジニアスに配向していることが判明した。なお、液晶配向促進剤(I-1)を添加すると、液晶状態でのハジキが弱くなり、液晶組成物の塗布が容易になるとの付加的な効果も認められた。

【0129】[実施例4]

(光学異方性素子の作製) 棒状液晶性分子(N26)に、合成例3で合成した液晶配向促進剤(I-2)を1質量%混合した。混合物をクロロホルムで約15質量%まで希釈した。比較例3で用いた配向膜の上に、棒状液晶性分子(N26)と液晶配向促進剤(I-1)との希釈液を滴下し、1000rpmでスピコートした。塗布後、120 $^{\circ}$ Cで1分間加熱した。120 $^{\circ}$ Cにおける配向状態を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、リバースチルトドメインが全く発生していなかった。すなわち、液晶が空気界面側で水平配向しており、液晶層の厚み方向にホモジニアスに配向していることが判明した。なお、液晶配向促進剤(I-2)を添加すると、液晶状態でのハジキが弱くなり、液晶組成物の塗布が容易になるとの付加的な効果も認められた。

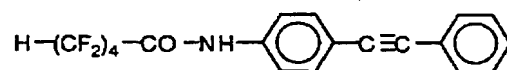
【0130】[実施例5]

(光学異方性素子の作製) 棒状液晶性分子(N26)に、液晶配向促進剤(I-27)を1質量%混合した。混合物をクロロホルムで約15質量%まで希釈した。

【0131】

【化51】

(I-27)



【0132】比較例3で用いた配向膜の上に、棒状液晶性分子(N26)と液晶配向促進剤(I-1)との希釈液を滴下し、1000rpmでスピコートした。塗布後、120℃で1分間加熱した。120℃における配向状態を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、リバースチルトドメインが全く発生していなかった。すなわち、液晶が空気界面側で水平配向しており、液晶層の厚み方向にホモジニアスに配向していることが判明した。なお、液晶配向促進剤(I-27)を添加すると、液晶状態でのハジキが弱くなり、液晶組成物の塗布が容易になるとの付加的な効果も認められた。

【0133】[比較例4]

(光学異方性素子の作製) ガラス基板上にポリイミド配向膜(LX-1400、日立化成デュボン社製)を形成し、ラビング処理した。配向膜の上に、非重合性棒状液晶組成物(ZLI-1132、メルク社製)を滴下し、2000rpmでスピコートした。塗布後の配向状態を室温で偏光顕微鏡を用いて観察したところ、リバース

チルトドメインが多数発生していた。すなわち、液晶が空気界面側で傾斜しており、液晶層の厚み方向にハイブリッド配向していることが判明した。

【0134】[実施例6]

(光学異方性素子の作製) 非重合性棒状液晶組成物(ZLI-1132、メルク社製)に、合成例2で合成した液晶配向促進剤(I-1)を1質量%混合した。比較例3で用いた配向膜の上に、液晶配向促進剤(I-1)を加えた非重合性棒状液晶組成物を滴下し、2000rpmでスピコートした。塗布後の配向状態を室温で偏光顕微鏡を用いて観察したところ、リバースチルトドメインが全く発生していなかった。すなわち、液晶が空気界面側で水平配向しており、液晶層の厚み方向にホモジニアスに配向していることが判明した。なお、液晶配向促進剤(I-1)を添加すると、液晶状態でのハジキが弱くなり、液晶組成物の塗布が容易になるとの付加的な効果も認められた。

フロントページの続き

(72)発明者 市橋 光芳
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H090 HA11 HB16Y HC05 HC13
HC15 HC17 HC18 HC19 HD14
KA18 LA06 MA04 MB02
4H027 BA08 BE07 CA02 CA03 DG02
DJ02 DM05 DQ02

